

Journal of Organometallic Chemistry, 169 (1979) 53–62
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

INSERTION D'ALLENES

IV *. COMPLEXES η^3 -ALLYLCYCLOPENTENONES COORDINES PAR UNE PHOSPHINE OU UN PHOSPHITE

J. COLLIN **, J.L. ROUSTAN *** et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie, 75231 - Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 1er août 1978)

Summary

Synthesis, and stereochemical and dynamical studies of phosphine and phosphite η^3 -allylcyclopentenone complexes are described. One diastereoisomer (I) is obtained in a major part. The orientation of conformational equilibrium towards the B conformation for the two diastereoisomers can be explained by steric interaction of cyclopentenone and phosphine or phosphite ligands in the conformation A.

Résumé

La synthèse et l'étude stéréochimique et dynamique de complexes phosphine et phosphite η^3 -allyl cyclopentenones sont décrites. Un diastéréoisomère I est formé majoritairement. L'orientation de l'équilibre conformationnel vers la conformation B pour les deux diastéréoisomères peut être expliquée par une interaction des ligands cyclopentenone et phosphine ou phosphite dans la conformation A.

Introduction

La synthèse de complexes η^3 -allylcyclopentenones carbonylés à partir d'anions métalliques et de bromures alléniques ainsi que le mécanisme de cette réaction

* Pour partie III voir réf. 2c.

** Partie de la Thèse de Doctorat d'Etat de J. Collin.

*** Université d'Ottawa, Faculté des Sciences et de Génie, Département de Chimie, Ottawa, Ontario K1N 9B4 (Canada).

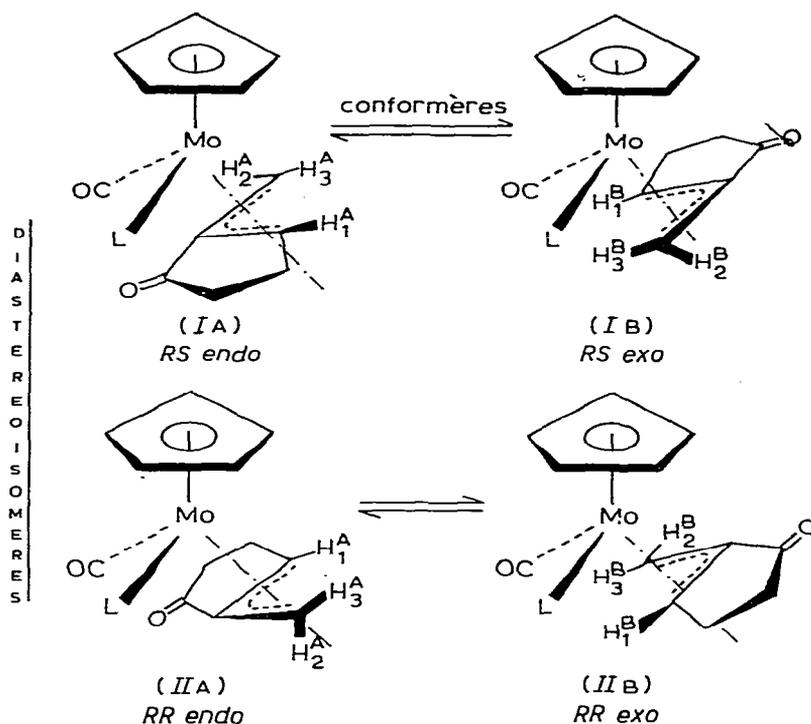


Fig. 1. Les diastéréoisomères I et II et leurs conformères.

Ces composés η^3 -allyliques présentent donc une diastéréoisomérie. Pour chaque diastéréoisomère un équilibre conformationnel est possible. La Fig. 1 représente les différentes structures: pour chaque diastéréoisomère, un seul énantiomère *RS* ou *RR* est représenté.

Le produit brut réactionnel IVa_1 ne contient que le seul diastéréoisomère *I*. Pour les composés IVb_1 et IVc_1 , deux diastéréoisomères ont pu être séparés par chromatographie sur colonne.

	IVa_1 , L = PPh_3	IVb_1 , L = $P(OPh)_3$	IVc_1 , L = $P(OMe)_3$
% <i>I</i>	100	68	68

Les valeurs de IVb_1 et IVc_1 ont été mesurées sur les spectres de RMN à basse température d'une fraction du mélange réactionnel chromatographiée sans séparation des diastéréoisomères.

La vitesse de formation des dérivés η^1 -alkyl ω -alléniques III est analogue à celle observée pour le dérivé du cyclopentadiénylfer dicarbonyle correspondant. Par contre les dérivés η^1 -alkyl tricarbonylés du molybdène ne se forment pas à température ambiante [2,3].

Ceci confirme l'augmentation de nucléophilie de l'anion par coordination avec une phosphine ou un phosphite observée précédemment lors de la formation des dérivés propargyliques [6,9]. La vitesse de formation du dérivé σ suit

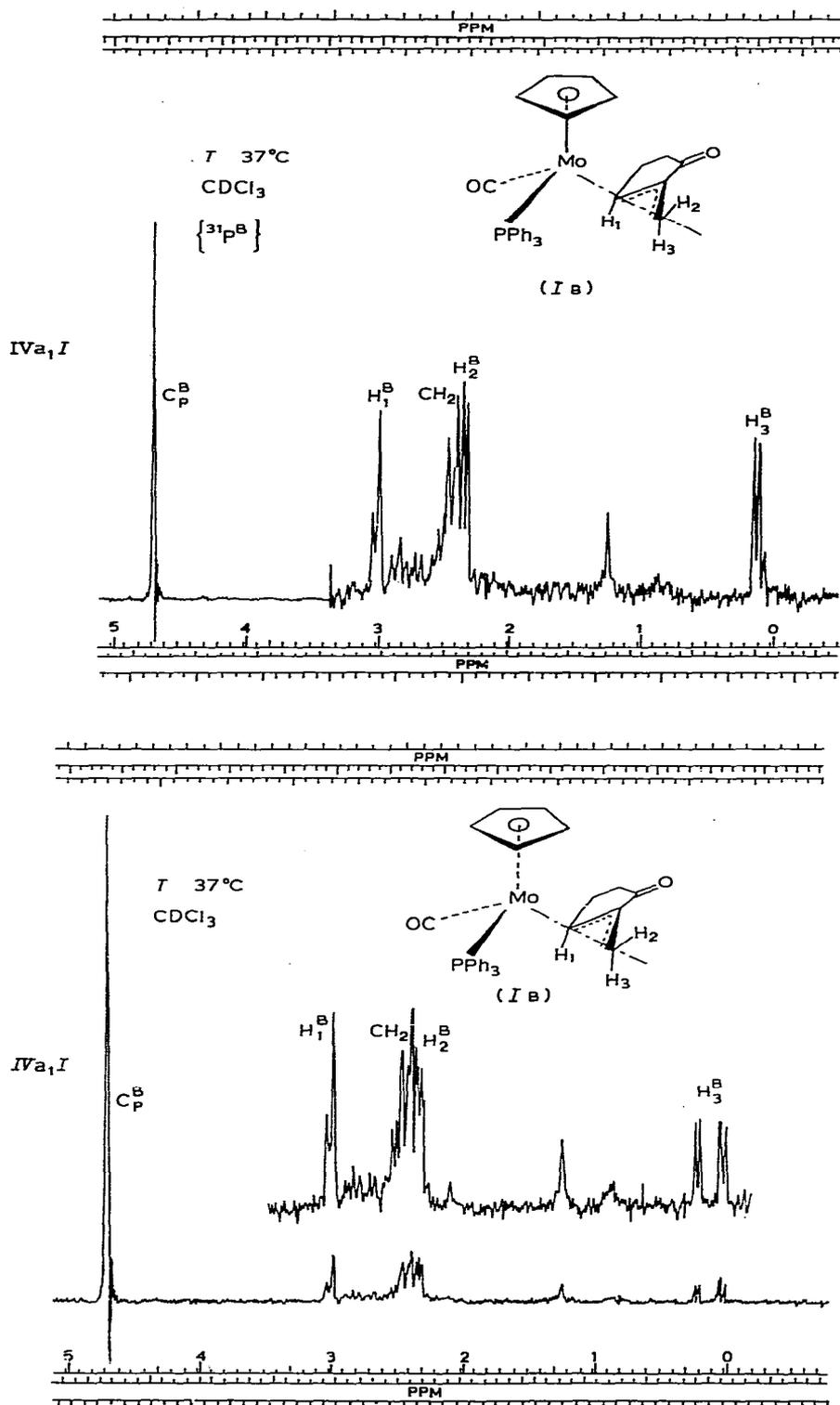


Fig. 2. Spectre RMN du composé IVa_1I ; en haut avec irradiation du phosphore.

TABLEAU 1

DONNEES INFRA-ROUGE DES COMPLEXES η^1 -ALKYLALLENIQUES III ET η^3 -ALLYLCYCLO-PENTENONES IV ^a

No.	L	R	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Rdt. (%)	F. (°C)
IIIa ₁	PPh ₃	H	1940—1855			
IIIa ₂	PPh ₃	Me	1935—1850			
IIIb ₁	P(OPh) ₃	H	1970—1880			
IIIc ₁	P(OMe) ₃	H	1950—1870			
IVa ₁ I	PPh ₃	H	1830	1680	70	205
IVa ₂ I	PPh ₃	Me	1820	1680	30	huile
IVb ₁ I	P(OPh) ₃	H	1875	1690	49 ^b	50
IVb ₁ II	P(OPh) ₃	H	1875	1690		huile
IVc ₁ I	P(OMe) ₃	H	1845	1690	22 ^b	103
IVc ₁ II	P(OMe) ₃	H	1845	1685		104

^a Perkin—Elmer 457; ν , cm^{-1} ; III, solvant THF; IV, solvant CH_2Cl_2 . ^b Rendement en mélange des deux isomères I et II obtenu par chromatographie sur alumine du mélange réactionnel sans séparation des isomères.

l'ordre des nucléophilies indiqué dans la littérature [10—12].

La vitesse de cyclisation du composé η^1 -alkyl- ω -allénique III en η^3 -allylcyclopenténone IV est plus grande pour les composés du molybdène coordonnés par la triphénylphosphine (IIIa) et le triméthyl phosphite (IIIc) que pour les composés du cyclopentadiénylfer dicarbonyle.

L'introduction d'un coordinat phosphine a donc permis l'obtention de complexes η^3 -allylcyclopenténones dans des conditions plus douces que précédemment. Si cette tendance se révélait générale l'anion du molybdène coordonné par la triphényl phosphine pourrait présenter un double intérêt pour l'étude des molécules insaturées: une plus grande nucléophilie, donnant plus facilement accès au dérivé σ et une plus grande aptitude à réaliser des cyclisations.

Identification des composés par spectrographie

Les résultats IR sont indiqués dans le Tableau 1.

Composés η^1 -alkylalléniques III. Ils possèdent deux bandes dont les fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ sont très voisines de celles indiquées dans la littérature pour les composés de type $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{LR}$ [13,9].

Les fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ varient en fonction du coordinat et décroissent selon la séquence suivante: CO, P(OPh)₃, P(OMe)₃, PPh₃. Elle correspond à une augmentation du pouvoir σ donneur du coordinat [14—16].

Composés η^3 -allylcyclopenténones (IV). Ils ont des bandes de fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ voisines de celles observées pour les η^3 -allyl esters analogues coordonnés par une phosphine ou un phosphite [6,9]. Données RMN voir Fig. 2 et Tableau 2.

Identification des diastéréoisomères

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Une étude aux rayons X du complexe IVa₁I a été effectuée [19], indiquant une structure de diastéréoisomère I en conformation B. Par comparaison de ce résultat avec ceux de la littérature, nous avons proposé une méthode permettant

TABLEAU 2

DONNEES DE RMN ¹H DES π^3 -ALLYLCYCLOPENTENONES IV ^c

Com- posé no.	R	L	T (°C)	% A B		RMN ¹ H δ (ppm) J (Hz) (solvant CDCl ₃ , appareil varian XL 100) (s, singulet; d, doublet)	Conformère B					
				Conformère A			Conformère B					
				Cp (J(PH))	H ¹	H ² (J(PH ²))	H ³	Cp (J(PH))	H ¹ (J(PH ¹))	H ² (J(PH ²))	H ³ (J(PH ³))	
IV _{a1} I	H ¹	PPh ₃	37	0	100			4.72 (1)	3.02 (J(H ¹ H) 4)	2.35 (2) (J(H ² H ³ 3,5)	0.14 (19)	
IV _{b1} I	H ¹	P(OPh) ₃	37	0	100			4.57 (0.4)	2.85 (J(H ¹ H) 2)	2.30 (1) (J(H ² H ³ 3,5)	1.12 (22)	
IV _{b1} II	H ¹	P(OPh) ₃	-30	26	74			4.55 (1)		3.29 (20)	0.86	
IV _{c1} I	H ¹	P(OMe) ₃	37	0	100				3.21 (J(H ¹ H) 5)	2.48 (3) (J(H ² H ³ 3,5)	0.53 (19)	
IV _{c1} II	H ¹	P(OMe) ₃	0	28	72			5.02 (0.6)		3.08 (2) (J(H ² H ³) 3)	1.10	
IV _{d1} ^a	H ¹	CO	-40	40	60			5.30	4.40 (J(H ¹ H) 3,5) ^b	3.01 (J(H ² H ³) 3)	1.28 (d)	
IV _{a2} I	Me	PPh ₃	37	0	100				3.60 (J(H ¹ H) 4)	2.60 (J(H ² H ³) 3)	0.13	

^a Composé décrit précédemment, ^b H proton en α de R dans le noyau cyclopenténone, ^c Appareil Varian XL100, δ (ppm), J (Hz), solvant CDCl₃; s, singlet; d, doublet.

de localiser les protons allyliques par rapport au coordinat phosphoré [6,7]. Elle a permis d'identifier les diastéréoisomères des η^3 -allyl esters de structure analogue aux η^3 -allylcyclopenténones présentement décrites. Elle se résume en une hypothèse sur les valeurs des couplages des protons allyliques avec le phosphore.

$$J(\text{PH})_{\text{cis}} > J(\text{PH})_{\text{trans}}^*.$$

$$\begin{array}{ll} \text{IA} & J(\text{PH}^1) > J(\text{PH}^3) & \text{IB} & J(\text{PH}^3) > J(\text{PH}^1) \\ \text{IIA} & J(\text{PH}^3) > J(\text{PH}^1) & \text{IIB} & J(\text{PH}^1) > J(\text{PH}^3) \end{array}$$

Diastéréoisomères I: composés IVa₁I (Fig. 2), IVb₁I, IVc₁I. Leurs spectres montrent la présence d'un seul conformère qui est B d'après l'existence d'un couplage $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ entre les deux protons résonnant à champ le plus fort [17,3,18].

L'existence et la valeur des couplages $J(\text{PH}^2)$ et $J(\text{PH}^3)$ par comparaison avec les résultats obtenus pour les η^3 -allyl esters, indiquent une position *cis* par rapport au phosphore pour H^2 et H^3 . Ces composés sont donc des diastéréoisomères *I* en conformation B.

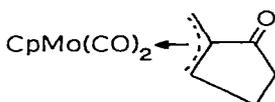
Diastéréoisomères II: composés IVb₁II et IVc₁II. Un refroidissement à -30°C pour IVb₁II et 0°C pour IVc₁II permet de séparer les raies de résonance des deux conformères.

La présence d'un couplage *syn-anti* entre deux protons du conformère majoritaire permet de l'identifier comme un conformère B, les protons étant H^2 et H^3 . Le troisième proton allylique H^1 résonne à champ plus faible et est couplé avec le phosphore, pour le composé IVb₁II. Il n'est pas visible sur le composé IVc₁II probablement superposé au massif des méthyles du coordinat phosphite.

Le couplage de H^1 et l'absence de couplage de H^2 et H^3 avec le phosphore indiquent que H^1 est en position *cis* par rapport au phosphore. Ces composés peuvent donc être identifiés comme des diastéréoisomères *II* dans la conformation B.

Les protons du conformère A n'ont pu être tous attribués.

Influence du coordinat sur les déplacements chimiques. Si l'on compare les déplacements chimiques des protons des conformations B des composés IVb₁II et IVc₁II à ceux du composé IVd₁ [2,3] on constate qu'ils sont assez voisins.



(IVd₁)

Par contre pour les diastéréoisomères *I* le remplacement d'un coordinat carbonyle par un coordinat phosphoré se traduit par un déplacement vers les champs forts de tous les protons allyliques ce qui peut être interprété comme un enrichissement en électrons du coordinat allylique.

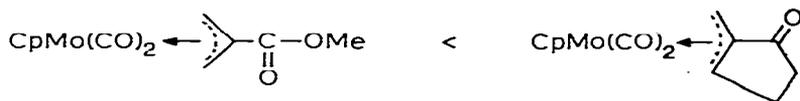
* Les notations *cis* et *trans* se rapportent aux positions des protons par rapport au coordinat L: les protons dans le même demi-espace que le coordinat par rapport au plan bissecteur du groupe allyle et passant par le molybdène sont en "position *cis*".

Etude de l'équilibre conformationnel

Si l'on compare les résultats obtenus pour les composés IVa₁, IVb₁, IVc₁ coordonnés par une phosphine ou un phosphite avec ceux obtenus pour le composé IVd₁ carbonyle on observe un déplacement vers la conformation B pour les deux diastéréoisomères *I* et *II*. Ceci peut s'expliquer par une interaction des coordinats phosphine et cyclopenténone dans la conformation A (le cycle apparaît très proche de la phosphine dans les modèles).

Pour les η^3 -allyl esters coordonnés par la triphénylphosphine ou le triphényl phosphite les conformères les plus stables sont respectivement B pour l'isomère *I* et A pour l'isomère *II* [7].

Une explication de cette stabilisation de la conformation B pour les complexes η^3 -allylcyclopenténones pourrait être l'augmentation de l'interaction des coordinats η^3 -allylique et phosphoré, compte tenu de la rigidité du cycle. Une même stabilisation de la conformation B a été observée en série dicarbonylée du type IVd₁. La proportion de conformère B est plus grande avec le complexe



η^3 -allylcyclopentenone qu'avec le complexe η^3 -allyl ester dans les deux complexes ci-dessus.

Elle s'explique par l'interaction des CH₂ du cycle en α du système allylique avec le coordinat carbonyle dans la conformation A. L'interaction analogue des CH₂ du cycle avec le coordinat le plus proche est plus forte dans la conformation IA (interaction CH₂—phosphine ou phosphite) que dans la conformation IIA (interaction CH₂—carbonyle) qui est observée avec les coordinats phosphites.

L'étude dynamique des complexes η^3 -allylcyclopenténones montre que comme dans le cas des η^3 -allyl esters les interactions des coordinats η^3 -allyliques et phosphorés sont déterminants pour la stabilité des conformères.

Pour les η^3 -allyl cyclopenténones, le diastéréoisomère de type *I* est seul observé avec le coordinat triphényl phosphine et est majoritaire avec les coordinats phosphites. De fortes contraintes stériques augmentant avec l'encombrement de la phosphine [20,21] lors de la formation du diastéréoisomère *II* pourraient expliquer la stéréosélectivité de cette réaction.

Partie expérimentale

Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère d'argon et les solvants désaérés. Le THF est distillé sous argon, sur naphthalène sodium, L'alumine Merck (activité II—III réf. 1097) est utilisée pour les chromatographies sur colonne, sauf indication contraire.

Les composés de départ ont été préparés selon des méthodes décrites: anions I [22,23], bromo-1 pentadiène-3,4 [24] bromo-1 méthyl-3 pentadiène-3,4 [3]. Les rendements et les constantes sont indiquées dans le Tableau 1.

Carbonyl(η -cyclopentadiényl)[1'-3- η -(cyclopentène-2 one-1 yl-2)méthyl]-triphénylphosphinemolybdène (IVa₁). Une solution de 5.8×10^{-3} mol de dicarbonylcyclopentadiényltri-phénylphosphinemolybdénate de sodium dans 100 ml

de THF est additionnée à 6.12×10^{-3} mol de bromo-1 pentadiène-3,4 dans 30 ml de THF. Après un chauffage de 2 h à 65°C la solution est filtrée, le solvant évaporé et le résidu solubilisé dans le chlorure de méthylène est chromatographié sur colonne d'alumine. Deux fractions contenant peu de produit sont éluées par un mélange pentane/chlorure de méthylène (50/50) et par le chlorure de méthylène. Le produit IVa_1 est élué très lentement au chlorure de méthylène. La solution est analysée par chromatographie sur plaques de silice et d'alumine avec différents mélanges éluants. Une seule tache est observée. Le produit est cristallisé dans un mélange chlorure de méthylène pentane et l'étude spectroscopique montre qu'il s'agit du diastéréoisomère *I*. M^+ (^{98}Mo): m/e 548. Analyse: Tr: C, 64.87; H, 5.17; Mo, 17.49; P, 5.45. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{MoO}_2\text{P}$ calc.: C, 65.69; H, 4.96; Mo, 17.87; P, 5.67%.

Carbonyl(η -cyclopentadiényl)[1-3- η -(méthyl-3 cyclopentène-2 one-1 yl-2)-méthyl]triphénylphosphinemolybdène (IVa_2). Même mode opératoire que IVa_1 .

Carbonyl(η -cyclopentadiényl)[1'-3- η -(cyclopentène-2 one-1 yl-2 méthyl)]-triphényl phosphitemolybdène (IVb_1). Même mode opératoire que IVa_1 , avec un temps de réaction de deux jours à 60°C .

Séparation des diastéréoisomères IVb_1I et IVb_1II . L'analyse par chromatographie sur plaques de silice et d'alumine des produits de réaction solubilisés dans le chlorure de méthylène montre la présence de deux produits jaunes et de produits migrant avec l'éluant.

Une chromatographie sur colonne d'alumine permet de séparer les produits migrant en tête (élution par des mélanges hexane/benzène) et une bande jaune qui est séparée en plusieurs fractions.

Les premières fractions contiennent IVb_1I seul (analyse par chromatographie sur plaques), les suivantes un mélange IVb_1I , IVb_1II en quantités voisines, les dernières sont enrichies en IVb_1II .

Dans les fractions contenant IVb_1I pur le solvant est évaporé, le résidu extrait au pentane. Des cristaux jaunes de IVb_1I sont obtenus par refroidissement de la solution. Le produit IVb_1II est purifié par chromatographie sur colonne de silice (l'ordre de migration des deux diastéréoisomères est inversé sur alumine et sur silice) et élué par le chlorure de méthylène. Après évaporation du solvant IVb_1II est obtenu sous forme d'huile.

Carbonyl(η -cyclopentadiényl)[1'-3- η -(cyclopentène-2 one-1 yl-2) méthyl]-triméthyl phosphitemolybdène (IVc_1).

Même mode opératoire que IVb_1 avec un temps de réaction de 7 h à 65°C . Le produit IVc_1I est purifié comme IVb_1I . Le produit IVc_1II est purifié par chromatographie sur plaques d'alumine et recristallisé dans un mélange chlorure de méthylène/pentane.

IVc_1I : M^+ (^{98}Mo): m/e 410. Analyse: Tr: C, 44.09; H, 5.26; Mo, 23.62; P, 7.74; $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{MoO}_5\text{P}$ calc: C, 43.91; H, 5.16; Mo, 23.88; P, 7.55%.

IVc_1II : M^+ (^{98}Mo): m/e 410.

Bibliographie

- 1 J.L. Roustan, J. Benaïm, C. Charrier et J.Y. Merour, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1953.
- 2 (a) J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 61; (b) J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Benaïm, J. Collin et P. Cadiot, *ibid.*, 168 (1979)

- 337; (c) J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm et P. Cadiot, *ibid.*, 169 (1979) 39.
- 3 J.L. Roustan, Thèse, Paris 1972.
 - 4 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier et J. Collin, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) C24.
 - 5 D.J. Darensbourg et M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1691.
 - 6 J. Collin, Thèse, Paris, 1977.
 - 7 J. Collin, C. Charrier, M.J. Pouet, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 321.
 - 8 J. Collin, J.L. Roustan et P. Cadiot, *C.R. Acad. Sc., Paris Sér C*, 286 (1978) 529.
 - 9 J. Collin, J.L. Roustan et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 67.
 - 10 M.I. Bruce et F.G.A. Stone, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 7 (1968) 747.
 - 11 M.I. Bruce, B.L. Goodall, D.N. Sharocks et F.G.A. Stone, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 139.
 - 12 R.E. Dessy, R.L. Pohl et R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
 - 13 J.W. Faller et A.S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5852.
 - 14 M.Y. Darensbourg, H.L. Conder, D.J. Darensbourg et C. Hasday, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5919.
 - 15 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.
 - 16 W.A. Graham; *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 315.
 - 17 J.W. Faller, C.-C. Chen, M.J. Mattina et A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 361.
 - 18 J.Y. Merour, Thèse, Paris, 1973.
 - 19 Y. Jeannin, *J. Organometal. Chem.*, Soumis pour publication.
 - 20 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
 - 21 C.A. Tolman, W.C. Seidel et L.W. Gosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 53.
 - 22 M.J. Mays et S.M. Pearson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2291.
 - 23 M.J. Mays et J.D. Robb, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 329.
 - 24 M. Hanack et J. Haffner, *Chem. Ber.*, (1966) 1077.
 - 25 K. Stanley et M.C. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6598.
 - 26 R.S. Cahn, K.C. Ingold et V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5 (1966) 385.
 - 27 P. Reich-Rohrwig et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2457.